Processos sustentáveis para o tratamento e gerenciamento do uso de resíduos minerários e biodiesel

Lucimar Venâncio Amaral
André Guimarães Ferreira
Gabriela Oliveira da Silva
Nathálya Silveira Pena de Souza

Editora Poisson

Lucimar Venâncio Amaral
André Guimarães Ferreira
Gabriela Oliveira da Silva
Nathálya Silveira Pena de Souza

Processos sustentáveis para o tratamento e gerenciamento do uso de resíduos minerários e biodiesel

1ª Edição

Belo Horizonte
Editora Poisson
2024

Editor Chefe: Dr. Darly Fernando Andrade

Conselho Editorial

Dr. Antônio Artur de Souza – Universidade Federal de Minas Gerais
Ms. Davilson Eduardo Andrade
Dra. Elizângela de Jesus Oliveira – Universidade Federal do Amazonas
Msc. Fabiane dos Santos
Dr. José Eduardo Ferreira Lopes – Universidade Federal de Uberlândia
Dr. Otaviano Francisco Neves – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
Dr. Luiz Cláudio de Lima – Universidade FUMEC
Dr. Nelson Ferreira Filho – Faculdades Kennedy
Ms. Valdiney Alves de Oliveira – Universidade Federal de Uberlândia

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

A485 AMARAL, Lucimar Venâncio

Processos sustentáveis para o tratamento e gerenciamento do uso de resíduos minerários e biodiesel/ Lucimar Venâncio Amaral, André Guimarães Ferreira, Gabriela Oliveira da Silva, Nathálya Silveira Pena de Souza – Belo Horizonte MG: Editora Poisson, 2024

Formato: PDF
ISBN: 978-65-5866-374-4
DOI: 10.36229/978-65-5866-374-4

Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia

1. Engenharia 2. Sustentabilidade 3. Resíduos I. AMARAL, Lucimar Venâncio
II. FERREIRA, André Guimarães III. SILVA, Gabriela Oliveira da IV. SOUZA, Nathálya Silveira Pena de V. Título.

CDD-620

Sônia Márcia Soares de Moura – CRB 6/1896

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

O conteúdo deste livro está licenciado sob a Licença de Atribuição Creative Commons 4.0.
Com ela é permitido compartilhar o livro, devendo ser dado o devido crédito, não podendo ser utilizado para fins comerciais e nem ser alterada.

www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

Organizadores

Lucimar Venancio Amaral:

Doutoranda em Engenharia Mecânica pela UFMG, na área de energia e sustentabilidade, qualificada em 08/2023. Mestre em Engenharia Mecânica pela UFMG (2019), na mesma área. Foi bolsista de projeto de pesquisa celebrado via convênio UFMG e Petrobrás S.A. Bacharel em Engenharia de Materiais (2012) pelo CEFET-MG. Licenciada em química (2019). Atuou na indústria de manufatura metálica. Desenvolveu pesquisas na área de desempenho de aços alto carbono mediante utilização óleos biodegradáveis. Atua como docente no Centro Universitário de Belo Horizonte (UniBH) e Instituto Federal de Minas Gerais (IFMG).

André Guimarães Ferreira

Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Minas Gerais (1997), mestrado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Minas Gerais (2000) e doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Minas Gerais (2004). Atualmente é professor Titular do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, atuando no curso técnico de Mecatrônica, na Graduação em Engenharia de Materiais, Pós-graduação Lato Sensu em Tubulações e Sistemas de Utilidades Industriais e no Mestrado em Engenharia Mecânica. Tem experiência na área de Engenharia Mecânica, com ênfase em Aproveitamento da Energia, atuando principalmente nos temas secadores solares, secagem solar, chaminé solar e simulação numérica.

Gabriela Oliveira da Silva

Bacharel em Engenharia Química pelo Centro Universitário de Belo Horizonte.

Nathálya Silveira Pena de Souza

Bacharel em Engenharia Química pelo Centro Universitário de Belo Horizonte.

SUMÁRIO

Capítulo 1: Utilização de resíduo minerário no controle de fertilização agrícola 07

1.1. Introdução 07

Capítulo 2: Revisão sistemática: minério de ferro na economia brasileira 09

2.1. Geração dos rejeitos de minério de ferro na mineração 09

2.2. Matriz geopolimérica e incorporação do rejeito arenoso 10

2.3. Geopolímero na construção civil 11

2.4. Obtenção de poros da matriz geopolimérica 14

2.5. Geopolímero e remediação dos solos 15

Capítulo 3: Metodologia de pesquisa teórica para construção de uma nova proposta experimental 18

Capítulo 4: Proposta de nova metodologia experimental para a obtenção de geopolímero poroso 19

4.1. Obtenção e caracterização das matérias primas 19

4.2. Obtenção e caracterização dos corpos de prova 19

4.3. Teste de absorção de água 22

4.4. Teste de densidade e porosidade utilizando a imersão em xilol 23

4.5. Teste de resistência à compressão 23

4.6. Teste de absorção e liberação de fertilizantes 24

Capítulo 5: Resultados esperados a partir da aplicação da nova metodologia proposta 25

Referências 26

Capítulo 6: O biodiesel, sua adição ao diesel e processos corrosivos 28

6.1. Introdução 28

SUMÁRIO

Capítulo 7: Sistemas de injeção de diesel em motores de combustão 31
7.1. Diesel e biodiesel 32
7.2. Corrosão ocasionada por diesel e biodiesel 33

Capítulo 8: Materiais e métodos investigativos 35
8.1. Ensaios de imersão 36
8.2. Ensaio de dureza 37
8.3. Ensaio metalográfico 38

Capítulo 9: Comportamento apresentado pelo aço 41
9.1. Ensaios de imersão 41
9.2. Avaliação do aspecto visual do combustível 42
9.3. Avaliação do grau de corrosividade do diesel S10 44
9.4. Observação das amostras em microscópio pós decapagem 45

Capítulo 10: Conclusões decorrentes da interação biodiesel-aço 47

Referências 48

CAPÍTULO

01 Utilização de resíduo minerário no controle de fertilização agrícola

1. INTRODUÇÃO

A Revolução Industrial trouxe consigo um aumento significativo na produção de resíduos devido ao grande crescimento do processo de exploração e aproveitamento de substâncias minerais, resultando na necessidade de remoção destas das áreas de produção, para locais geralmente próximos a cursos de água. Dentre eles, é válido destacar os sólidos de extração (estéril) e o tratamento/beneficiamento (rejeitos). Tais resíduos podem conter minérios pobres, rochas, sedimentos, solos, lamas, e as sobras da mineração artesanal de pedras preciosas e semipreciosas, principalmente em região de garimpos e finos e ultrafinos não aproveitados no beneficiamento [1].

No Brasil foi criado o Sistema Nacional de Informações sobre Segurança de Barragens (SNISB), com o intuito de regulamentar e aperfeiçoar experiências adquiridas em situações reais. Os impactos ambientais e os riscos associados às barragens de rejeitos e depósitos de estéril estão entre os mais significativos para a indústria da mineração [1].

Os acidentes com rupturas de barragens de rejeito, causados algumas vezes por carência de segurança, não são incomuns. Eles dão origem a grandes impactos ambientais e resultam em perda de várias espécies de seres vivos. De 2011 a 2017, foram registrados pela Agência Nacional de Águas um total de 24 acidentes [2], porém o número real é mais alto que o informado, a própria agência reconhece que há acidentes não relatados e barragens não reconhecidas pelo governo federal. Os incidentes com barragens, são contabilizados em relatório mais de sete por ano. Em sete anos, foram 52 incidentes [2].

Esses rejeitos depositados em barragens podem ter outras utilidades, uma vez que são compostos por minério de ferro, areia e água, não sendo tóxicos, corrosivos e inflamáveis. Assim, a fim de evitar futuros problemas sociais e ambientais, o rejeito se torna matéria prima para outros setores produtivos como civil, agrícola, entre outros [3].

No setor agrícola, a fertilidade do solo é uma questão fundamental, pois é necessário repor os nutrientes retirados da terra pelas plantações. Nitrogênio, Fósforo e Potássio representam os três nutrientes que as plantas mais precisam, através de origens animais, vegetais, sendo extraídos de rochas ou por meio de processos químicos. O Brasil é o quarto maior consumidor de fertilizantes no mundo, porém o uso excessivo de fertilizantes pode causar acidificação dos solos e poluição dos lençóis freáticos [4]. Solos mais arenosos, como no norte e noroeste de Minas Gerais, são mais vulneráveis e mais sujeitos a lixiviação [5].

Deste modo, uma opção para impedir a contaminação dos lençóis freáticos e a perda de nutrientes por lixiviação é o uso de fertilizantes de liberação lenta [6]. Pensando nesses dois assuntos, a incorporação do rejeito em matrizes geopoliméricas existe como alternativa à prática de disposição em barragem e o uso deste geopolímero na construção civil vem sendo considerado [7], porém para o uso em fertilizantes de liberação lenta ainda é um tema pouco explorado.

Os geopolímeros são materiais obtidos através da ativação alcalina, uma reação química de hidratação de alumino-silicatos com substâncias alcalinas [8], sendo uma solução ambientalmente amigável e que há uma chance de elevado potencial econômico para as indústrias mineradoras e agropecuárias.

Existem pesquisas voltadas à obtenção de ligante geopolimérico poroso para liberação controlada de fertilizantes, e estão relacionadas à proposição de uma nova metodologia para obter-se um material geopolimérico poroso rico em rejeito da mineração de ferro.

CAPÍTULO

02 Revisão sistemática: minério de ferro na economia brasileira

A mineração é um setor econômico de grande importância para o Brasil. Representa 4% do Produto Interno Bruto (PIB) e é responsável por 25% do saldo comercial do país. Essa posição foi conquistada devido às suas dimensões continentais, por ser geologicamente privilegiado e ter grande disponibilidade de recursos naturais.

As dez mil minas do País 87% delas de micro e pequeno porte geram 180 mil empregos diretos e mais de 2,2 milhões de empregos indiretos em todo país [9]. O minério sozinho representa 8,82% do total de exportações brasileiras, ficando atrás apenas da soja [9].

Além de dados, alguns fatores explicam a importância da mineração para a economia do país. O equilíbrio econômico, através da atividade de extração de minérios que equilibra os índices de crescimento nacionais.

A influência histórica, desde o período do Brasil colonial, a mineração atrai muitos investimentos voltando olhares de mercados estrangeiros para os solos brasileiros. A relação com fenômenos sociais, trouxe o surgimento de uma nova classe consumidora no Brasil colônia, a classe média. Com isso, é notória a importância desse setor para o desenvolvimento econômico no país.

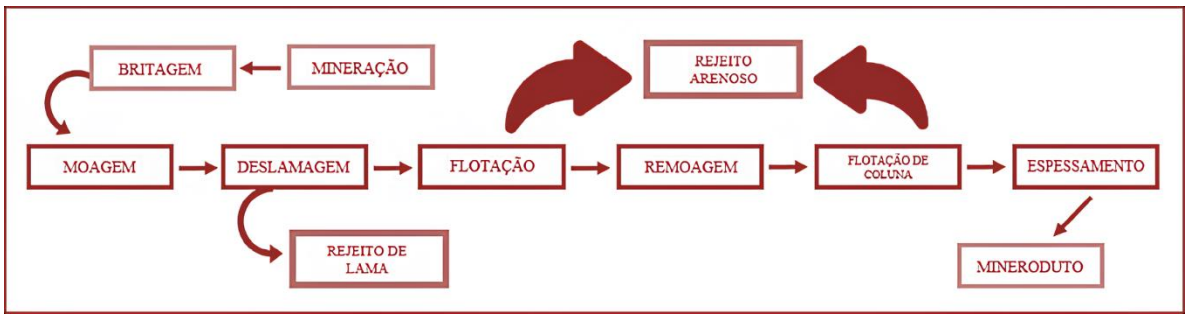
2.1. GERAÇÃO DOS REJEITOS DE MINÉRIO DE FERRO NA MINERAÇÃO

Tratando-se de um grande movimento no setor da mineração, a variedade de rejeitos é extensa. Há rejeitos de tipo fino (lama), não magnético, de espiral, de jigue, arenoso, entre outros.

O rejeito arenoso, especialmente tem uma faixa granulométrica de areia fina a silte (0,2 a 0,05 mm), uma composição química com alto teor de dióxido de silício (SiO_2) com nome usual de sílica e mineralógica de aluminossilicatos, não tem plasticidade e possui uma alta permeabilidade e baixa compressibilidade [10].

A Figura 1 esquematiza o fluxo de geração de rejeitos (lama e arenoso).

Figura 1 – Geração dos rejeitos



Fonte: Adaptado de Samarco (2020)

2.2. MATRIZ GEOPOLIMÉRICA E INCORPORAÇÃO DO REJEITO ARENOSO

Geopolímeros podem ser classificados como uma rede tridimensional, composto pela ligação e compartilhamento dos átomos de oxigênio entre os tetraedros alternados de SiO_4^{4-} e AlO_4^{5-}, denominados sialatos, os quais a sua estabilização é dada pela presença de cátions monovalentes (como o Na^+ e K^+), gerando um polímero inorgânico [11].

Sua obtenção acontece através da ativação alcalina, uma reação de hidratação de aluminosilicatos com substâncias alcalinas. A solução alcalina mais utilizada é formada pela mistura de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) com silicato de sódio (Na_2SiO_3), porém estudos indicam que geopolímeros curados à temperatura ambiente ativados com NaOH e Na_2SiO_3 apresentam resistência mecânica Materiais ativados alcalinamente podem exibir uma grande variedade de propriedades e características, incluindo elevada resistência à compressão, baixa retração, cura rápida ou lenta, resistência a ácidos, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica [8].

O mecanismo de reação é composto por um conjunto de reações de dissolução, coagulação, condensação e cristalização [8]. Uma das principais fontes de aluminossilicatos é a metacaulinita, uma sílica amorfa, sem forma determinada, o que é importante para que esse material sofra a reestruturação necessária e assim, ocorra a geopolimerização.

A obtenção é feita através da calcinação de argilas cauliníticas (caulim) à temperaturas entre 500ºC - 900ºC em forno resistivo tipo mufla, pois sabe-se que a desidroxilação da caulinita (principal mineral presente no caulim) começa por volta dos

500ºC e a recristalização do material por volta de 950ºC. Essa recristalização não é interessante para esse projeto, visto que, a estrutura cristalina não é capaz de reagir, por isso a importância da calcinação [12].

O caulim é um material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, possui coloração branca devido ao baixo teor de ferro e é o sexto mineral mais abundante no globo terrestre. A composição química da caulinita é dada por alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) e água (H_2O), e ela é um produto desenvolvido a partir do intemperismo das rochas de climas tropicais e que ocorre em rochas sedimentares [12].

Barbosa *et al*. (2009) desenvolveu um estudo voltado para o reaproveitamento de resíduos de sedimentação de indústrias mineradoras para materiais de construção civil, através de desenvolvimento de um geopolímero. A caracterização dos geopolímeros foi realizada através de Difração de Raios-X (RDX) e Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).

Com esse estudo, foi confirmado o uso potencial do resíduo de sedimentação (sem qualquer tratamento térmico inicial) em reações de geopolimerização, e que as características desejadas para os materiais poderão ser obtidas através da variação dos parâmetros de processo e composição [13].

Neste livro, a tratativa é que o rejeito seja incorporado à matriz geopolimérica e o seu papel é dar maior resistência mecânica e maior volume ao geopolímero, além disso, devido a sua alta permeabilidade pode-se supor que ele confira essa mesma característica ao material final e isso pode melhorar a estrutura de poros e a liberação controlada no geopolímero.

2.3. GEOPOLÍMERO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Utilizando o rejeito da Usina Hidrelétrica Risoleta Neves, mais conhecida como Candonga, como agregado miúdo, o estudo de Duarte *et al*. (2019) analisou o desenvolvimento de argamassas geopoliméricas para substituir o uso do cimento tipo Portland. Foi feito o uso dos seguintes materiais: rejeito de Candonga em diferentes proporções (40 e 60%), caulim calcinado (metacaulim), hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3).

Os corpos de provas foram submetidos à ensaios de caracterização mecânica, resistência à compressão e caracterização físico-química, porosidade e absorção de água [14]. O teste de resistência à compressão foi feito com base na Tabela 1. A resistência cai aos 28 dias se comparada a sete dias, para os materiais compostos de metacaulim e metacaulim + 40% rejeito, e, há um aumento na resistência aos 28 dias de cura para a composição de 60% [14].

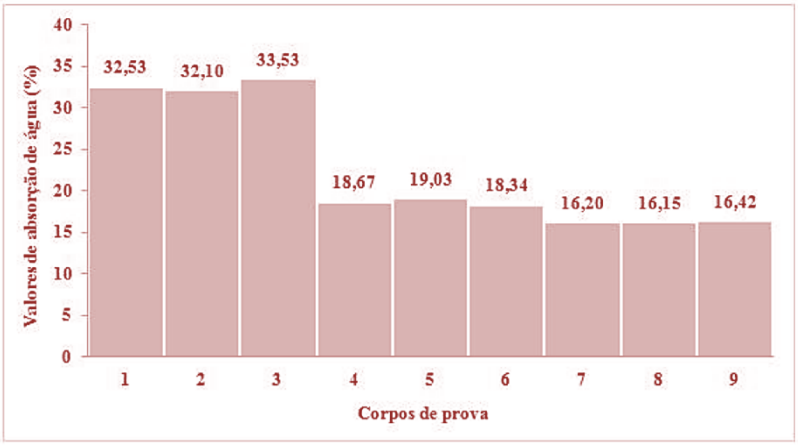
Tabela 1. Teste de resistência à compressão

	Metacaulim (07 dias)	Metacaulim (28 dias)	40% Rejeito (07 dias)	40% Rejeito (28 dias)	60% Rejeito (07 dias)	60% Rejeito (28 dias)
	35,87	36,68	44,67	26,05	23,93	33,39
	41,09	27,33	42,78	24,55	19,17	32,82
	43,09	24,37	38,87	22,17	18,13	29,83
Média	**40,02**	**29,46**	**42,11**	**24,26**	**20,41**	**32,01**

Fonte: Adaptado de Duarte *et al.* (2019).

O teste de absorção de água foi realizado por triplicata após 28 dias de cura, conforme Figura 2, sendo que, de 1 a 3 refere-se aos monólitos somente de metacaulim, 4 a 6 os de metacaulim + 40% rejeito e 7 a 9 aos monólitos de metacaulim + 60% rejeito. Observa-se que o material possui alta propensão a absorver água, mas a faixa de teores de absorção varia com o clima e uso final do produto. Essa absorção cai (em 54% do valor do metacaulim puro) com a adição de rejeito [14].

Figura 2 – Porcentagem de absorção de água por corpo de prova testado



Fonte: Adaptado de Duarte *et al.* (2019)

Conforme a Tabela 2, o volume e tamanho de poros das três composições apresentam valores diferentes. A textura do corpo de prova influencia na área de superfície específica, uma vez que, quanto mais lisa (menos rugosa) maior será o valor da área. E o fato dos poros do monólito de 60% rejeito serem maiores pode ser justificado pelo diâmetro dos poros variar proporcionalmente à rugosidade, o que afeta negativamente a resistência do material [14].

Tabela 2. Características da argamassa geopolimérica em razão da porcentagem de rejeito adicionado.

	Metacaulim	Metacaulim + 40% Rejeito	Metacaulim + 60% Rejeito
Área de superfície específica (m^2/g)	22,38	12,64	5,07
Volume total de poros (cm^2/g)	0,063	0,039	0,029
Diâmetro médio dos poros (Å)	112,20	122,86	227,10

Fonte: Adaptado de Duarte *et al.* (2019)

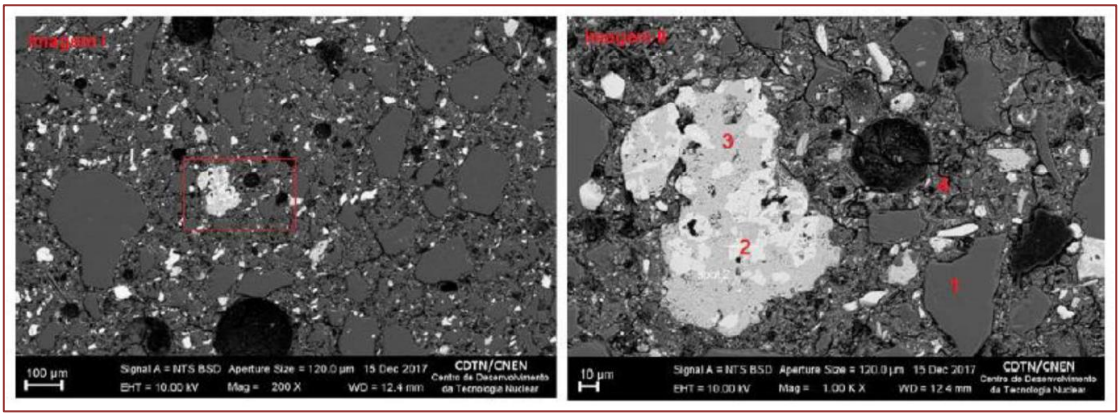
Através dos resultados, esse estudo concluiu que a caracterização do sedimento atestou seu uso como agregado. O teste de porosidade apresenta maior volume de poros nos corpos de prova somente de metacaulim, em seguida o metacaulim + 40% rejeito e por último metacaulim + 60% rejeito. A Resistência à compressão mostra que tanto de 40% rejeito quanto 60% rejeito são satisfatórios e usuais para algumas finalidades.

Quanto a absorção de água, as composições de metacaulim apresentaram valores maiores seguida da composição de 40%, pode-se ter a comprovação disso através do resultado de porosidade visto que, quanto maior o volume de poros, maior o teor de absorção de água.

Tendo em vista o material 60% rejeito, pode-se cogitar (tanto para o aumento de resistência quanto para a menor absorção de água) que com o tempo esses poros fechem, melhorando a resistência e diminuindo a absorção. Comprovando assim, a viabilidade do uso do geopolímero na construção civil [14].

Guimarães *et al*. (2018) também realizaram uma análise voltada para a obtenção de geopolímero com adição de rejeito de mineração para utilização como agregado na construção civil. Foi utilizado a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para caracterizar o agregado, a qual auxilia na compreensão da composição e características das substâncias presentes [15]. A Figura 3 apresenta o resultado obtido neste teste, as amostras possuíam 14 dias de cura [15].

Figura 3. Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com aumentos de 200 e 1000 vezes mostrando matriz geopolimérica e presença de outras partículas.



Fonte: Guimarães *et al*. (2018).

A Imagem I corresponde ao aumento de 200 vezes e Imagem II corresponde ao aumento de 1000 vezes. Regiões da Imagem II: (1) Partículas de quartzo. (2) Óxido de ferro. (3) Óxido de ferro em maior quantidade, com pouquíssimos teores de aluminossilicatos e sódio. (4) Matriz geopolimérica com predominância de aluminossilicatos, enquanto ferro e sódio apresentam-se em menores teores [15].

Deste modo, o estudo citado acima concluiu que é viável a incorporação de rejeito de mineração em uma matriz geopolimérica e o material obtido apresenta boas propriedades, principalmente a resistência à compressão [15].

2.4. OBTENÇÃO DE POROS DA MATRIZ GEOPOLIMÉRICA

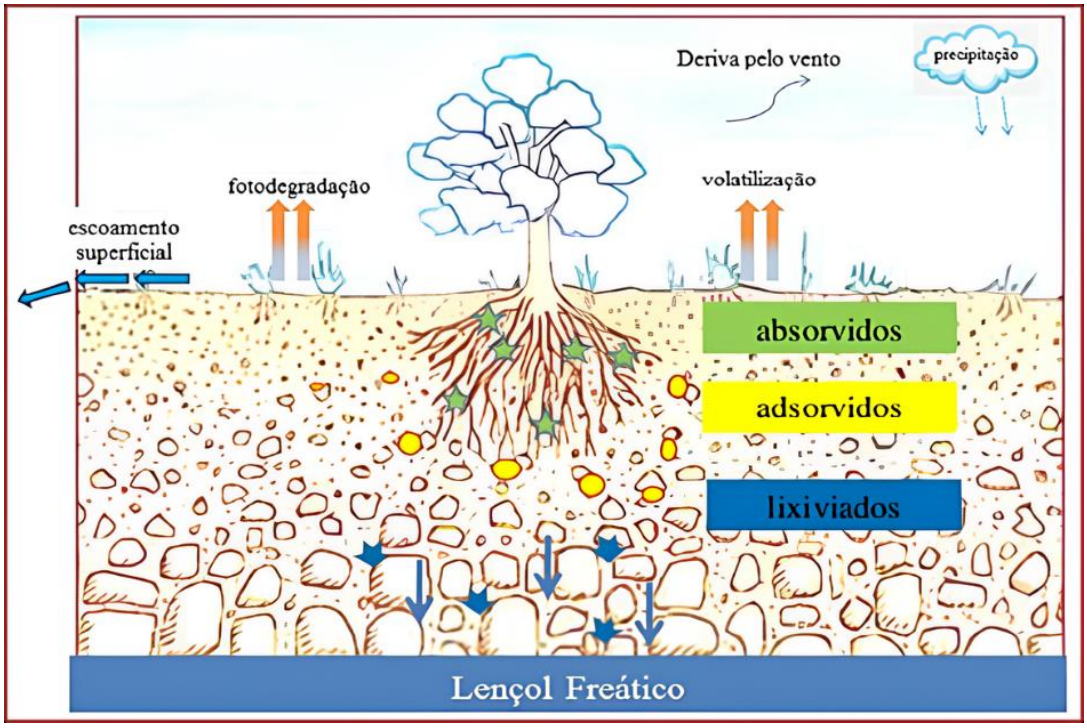
Os poros são fundamentais em um geopolímero para uso no setor agrícola, pois possuem o papel de absorver, reter e liberar lentamente a água com fertilizante para o solo, além de serem também importantes para as trocas gasosas. A porosidade da matriz geopolimérica pode ser obtida a partir da adição de agentes espumantes químicos: água

oxigenada (H_2O_2), que em meio alcalino é decomposta liberando oxigênio [16]; pó de alumínio (Al), pois a adição de Al à solução alcalina da pasta geopolimérica gera gás hidrogênio [17]; e óleo de soja, em que ocorre a reação de saponificação (hidrólise alcalina) [18]; acontecendo assim, a formação de poros no ligante endurecido.

2.5. GEOPOLÍMERO E REMEDIAÇÃO DOS SOLOS

Os fertilizantes são adicionados ao solo para fornecer nutrientes necessários ao crescimento das plantas, e fazem parte dos produtos mais importantes da indústria agroquímica, porém seus riscos para o meio ambiente resultam em rigorosas limitações em seu uso. Cerca de metade dos fertilizantes aplicados, dependendo do método de aplicação e das condições do solo, é perdido para o meio ambiente, o que resulta na contaminação do lençol freático e de rios/lagos próximos, conforme Figura 4 [19].

Figura 4. Fertilizantes no solo



Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.* (2020)

Para reduzir de forma eficaz as perdas de componentes nutricionais, o método existente é o uso de fertilizantes de liberação lenta. Essa opção demonstra muitas vantagens sobre o tipo convencional, como a redução da taxa de remoção do fertilizante do solo por chuva ou irrigação, fornecimento prolongado de minerais, maior eficiência do

fertilizante, menor frequência de aplicação de acordo com as necessidades da planta, minimização dos efeitos negativos causados pela superdosagem, e redução da toxicidade [19].

Nesse método, os fertilizantes solúveis (Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K) e micronutrientes) são envolvidos por uma cobertura insolúvel na forma de membrana semipermeável, que por efeito de temperatura, sofre dilatação e contração, promovendo liberação gradual e osmótica de nutrientes ao substrato.

Frequentemente, essa cobertura é feita de cera, enxofre ou alguns polímeros orgânicos [19]. A taxa de liberação também é muito relevante para um bom crescimento da planta, uma vez que 80% dos componentes ativos devem ser liberados ao solo entre 5 e 30 dias e o tempo de liberação de 100% do fertilizante não deve exceder 60 dias [19].

Apesar de não se encontrar uma literatura ampla do emprego de geopolímeros na liberação controlada de fertilizantes, é possível reunir algumas aplicações e materiais com ações semelhantes.

Murri *et al*. (2014), desenvolveu um estudo voltado para problemas com descarte de lã, analisando a possibilidade de reutilizar restos de lã como material constituinte de vasos ecológicos com uma resina de geopolímero. As fibras de lã e a matriz geopolimérica atuaram em conjunto ao fornecer uma liberação controlada de nutrientes para as plantas e mantiveram um nível mais alto e mais duradouro de umidade do solo [20]. Esse estudo mostrou que é possível uma alternativa mais sustentável e útil para os resíduos de lã, e que um composto de geopolímero de lã foi projetado com sucesso e usado para moldar materiais duráveis, ecológicos e de bom desempenho plantas de vaso, para serem usadas como alternativa às turfeiras (adubo) tradicionais [20].

Rahmiatia *et al*. (2016) relata a produção de geopolímeros a partir de cinzas volantes e hidróxido de potássio (KOH), eles foram caracterizados para aplicação como revestimento de uréia de liberação controlada [21]. Ao final, obtiveram um coeficiente de difusão de $3{,}6.10^{-8}$ m^2/s e este valor além de comparável em relação a outros tipos de cobertura de uréia, também permite que ela seja liberada em 20 dias, o que se enquadra nos requisitos de taxa de liberação, comprovando assim, a eficácia do uso do geopolímeros nesse devido fim [21].

Pensando no setor agrícola, já existe hoje no mercado uma tecnologia chamada Basacote®, uma linha de fertilizantes de liberação controlada com grânulos completamente recobertos por um polímero elástico chamado Poligen®. A liberação de seus nutrientes ocorre por processo de difusão que garante a sua disponibilização de forma adequada às exigências das culturas, minimizando ainda mais as perdas por lixiviação e os efeitos nocivos de salinidade. O tempo de liberação dos nutrientes pode ser de 3, 6, 9 ou 12 meses, depende do modelo escolhido pelo consumidor [22]. É uma opção biodegradável, porém muito cara. Devido a isso, o uso do geopolímero pode apresentar-se como uma opção mais acessível, do ponto de vista técnico, conforme Figura 5.

Figura 5. Fertilizante de liberação controlada Basacote®

Fonte: Adaptado de COMPO do Brasil Ltda - Basacote® Plus (2020)

CAPÍTULO

03 Metodologia de pesquisa teórica para construção de uma nova proposta experimental

Neste livro foram utilizadas referências bibliográficas provenientes da base Capes, e foram selecionados artigos que envolvem direta ou indiretamente o uso de rejeitos minerários no desenvolvimento de novos materiais.

Notou-se que os rejeitos citados acima têm uso comum no meio de construção civil, e não foram encontrados trabalhos que visam o desenvolvimento de materiais que exercem controle na liberação de fertilizantes.

Tal pesquisa resultou em vinte e seis referências com temáticas relacionadas ao tema, que deram então suporte para a proposição de uma nova metodologia, que será apresentada.

CAPÍTULO

04 Proposta de nova metodologia experimental para a obtenção de geopolímero poroso

4.1. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

A principal matéria prima necessária é a metacaulinita. A utilizada na obtenção dos corpos de prova é obtida via calcinação do caulim técnico (Sulfal Química). Os parâmetros de calcinação foram: 800°C/4h/10°C/min. A metacaulinita é caracterizada quanto a fases cristalinas via difração de raios-x, composição química via fluorescência de raios X e distribuição granulométrica via granulometria a *laser*. Uma mistura alcalina é preparada a partir do silicato de sódio (Getex) e hidróxido de sódio 10,0 M.

Amostras de rejeito arenoso são homogeneizadas e quarteadas para garantir maior representatividade. A distribuição granulométrica e as fases cristalinas são obtidas nos mesmos parâmetros da metacaulinita.

Referente aos agentes espumantes químicos utilizados, o pó de alumínio é obtido a partir do papel de alumínio, que é compactado, até apresentar um formato esférico, em um tamanho de aproximadamente 25 x 25 cm é lixado e peneirado.

Óleo de soja e água oxigenada 30% v/v também são requeridos.

4.2. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

As variáveis são testadas através de um planejamento de matriz 24, ou seja, nível mais baixo (-) e nível mais alto (+) = 2, com 4 variáveis (% de H_2O_2, % de pó de Al, % de óleo e % de rejeito) = 4.

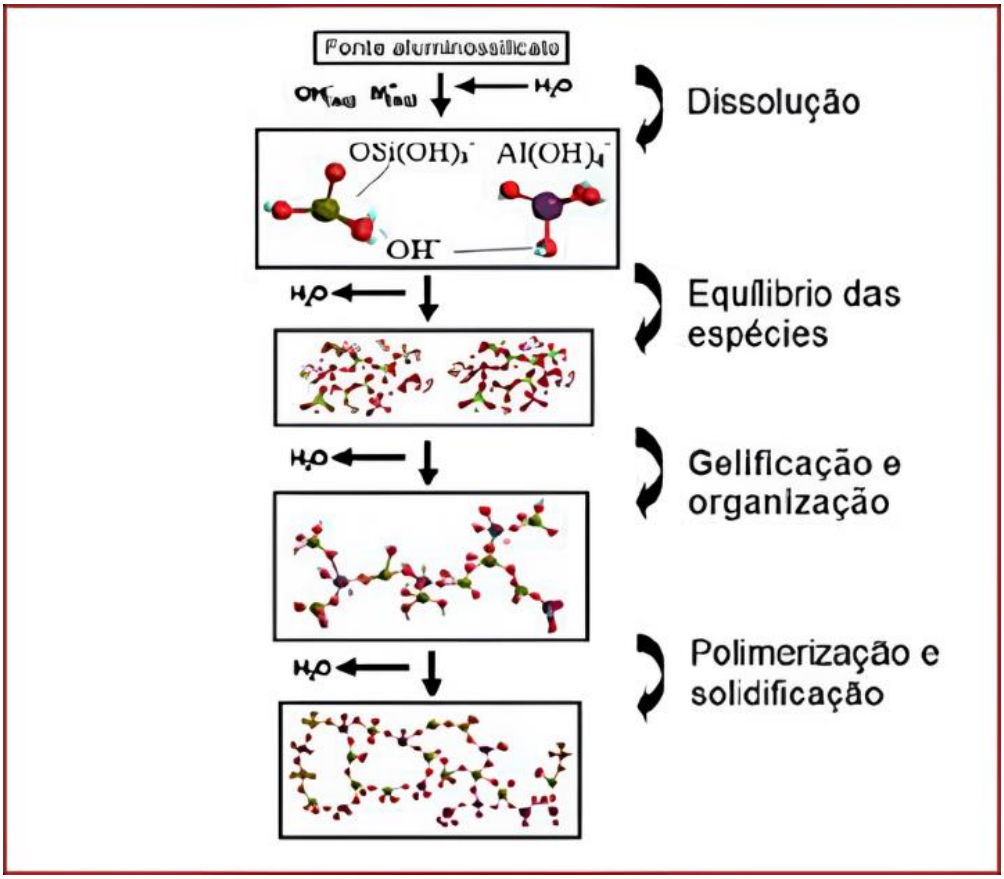
Em toda pesquisa realizada, não foi encontrado nenhum estudo sobre o geopolímero no controle da liberação de fertilizantes. Devido a isso, propõe-se uma sequência para obtenção e validação das amostras:

- - Peneira-se os sólidos com peneira simples de cozinha, obtém-se o ligante geopolimérico através da ativação alcalina (hidróxido de sódio (NaOH 10M), silicato de sódio (Na_2SiO_3) e metacaulinita) e acrescenta-se o rejeito;

- - Após isso, adiciona-se os agentes espumantes (água oxigenada, pó de alumínio, óleo de soja);
- - Deposita-se a mistura final no molde de PVC e reserva-se por 24 horas à temperatura ambiente. Testa-se as amostras nas idades de 7 e 28 dias, tanto para resistência a compressão quanto para absorção de água.

O mecanismo de reação da ativação alcalina é composto por um conjunto de reações [8], conforme Figura 6.

Figura 6. Mecanismo de reação do processo de ativação alcalina



Fonte: Severo *et al.* (2013)

1. Dissolução: quebra das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Si, que acontece quando o pH da solução alcalina aumenta, de modo que esses grupos são transformados em uma fase coloidal (quando as partículas são muito pequenas e não podem ser vistas a olho nu);
2. Coagulação: acumulação dos produtos das quebras de ligações, que simultaneamente interagem entre eles para formar uma estrutura coagulada, conduzindo a uma terceira fase;
3. Condensação: geração de uma estrutura condensada;
4. Cristalização: com o tempo e a temperatura podendo desenvolver cristalização.

A água é importante porque é um meio reacional, que possibilita a dissolução das espécies químicas e mobilidade dos íons, ela não é consumida na reação, é liberada de um processo para o outro e no final uma parte evapora e outra fica presa na estrutura dos poros [23].

O processo de dissolução e hidrólise dos alunimosilicatos pode ser esquematizado segundo as reações conforme Figura 7.

Figura 7. Processo de ativação alcalina

$$Al_2O_3 + 3H_2O + 2OH^- \rightarrow 2\,[Al(OH)_4]^- \quad (1)$$

$$SiO_2 + H_2O + OH^- \rightarrow [SiO(OH)_3]^- \quad (2)$$

$$SiO_2 + 2OH^- \rightarrow [SiO_2(OH)_2]^{2-} \quad (3)$$

Fonte: Severo et al. (2013)

A química da reação ocorre da seguinte maneira:

1. Dissolução de partículas sólidas de aluminossilicatos em solução alcalina;
2. Condensação, uma reação de substituição nucleofílica, onde espécies $[Al(OH)_4]^-$ e $[SiO(OH)_3]^-$ são ligadas umas às outras pela atração entre um dos grupos OH^- a partir de $[SiO(OH)_3]^-$ e íons de Al do $[Al(OH)_4]^-$, resultando em um complexo intermediário. Os dois grupos OH^- do complexo

intermediário condensam-se para formar uma espécie de aluminossilicato, liberando uma molécula de H_2O. É importante ressaltar o papel do sódio ou do potássio, os quais têm a função de estabilizar as cargas negativas das estruturas.

3. A formação e o endurecimento do geopolímero dar-se como resultado da condensação entre espécies aluminatos e silicatos [8].

A porosidade do material será alcançada a partir das reações abaixo.

O peróxido de hidrogênio é termodinamicamente instável e pode ser facilmente decomposto em gás oxigênio de acordo com as Equações A e B. Bolhas de O_2 ficam presas dentro da pasta, expandindo e aumentando o volume [16].

$$H_2O_2 + OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O \qquad \text{(A)}$$

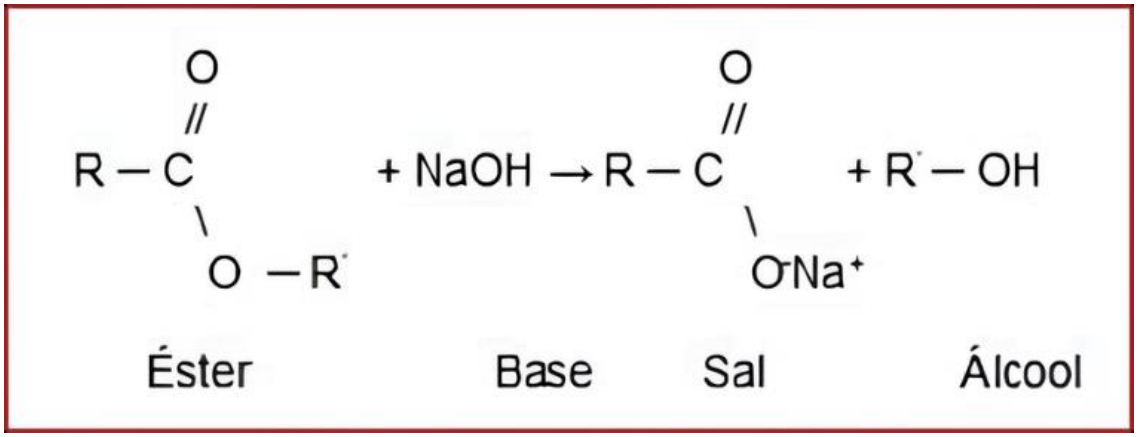
$$HO_2^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + OH^- \qquad \text{(B)}$$

A adição de alumínio, à pasta geopolimérica gera gás hidrogênio. O Al_2O é um aluminato que fica em solução e gás H_2 é liberado de acordo com a Equação C [17].

$$8A1 + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow 4A1_2O^- + 3H_2$$

Óleos produzem moléculas de sabão (surfactantes) e permitem que ocorra a reação de saponificação, aquela em que um éster reage em meio aquoso com uma base forte, ou seja, é uma hidrólise alcalina [18], conforme mostra a Figura 8.

Figura 8. Reação de saponificação



Fonte: Fogaça (2020)

A sugestão é que sejam desenvolvidos corpos de prova cilíndricos de 1 cm de diâmetro e 2 cm de altura. As respostas serão a densidade do ligante geopolimérico, a porosidade aberta, a absorção de água em diferentes tempos após imersão em água, a resistência à compressão e microestrutura (distribuição de tamanhos e morfologia dos poros). Deseja-se obter amostras com boa resistência mecânica, porosidade uniforme e com grande e rápida absorção de água.

A referência para a resistência à compressão é 0,8 MPa [7].

4.3. TESTE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

Para o teste de absorção de água, são obtidos corpos de prova em triplicata com idades de 7 e 28 dias. Como não existe uma norma própria para esse tipo de material, geopolímero, o teste é realizado baseado na norma cerâmicos - Telhas - E para o cálculo da absorção de água de cada corpo de prova, é usada a Equação D [7].

$$AA(\%) = \frac{m_u m_s}{m_s} \times 100$$

No qual m_u representa a massa úmida (g) e m_s a massa seca (g), de cada corpo de prova.

4.4. TESTE DE DENSIDADE E POROSIDADE UTILIZANDO A IMERSÃO EM XILOL

Numera-se o porta-amostras e posiciona-se cada padrão e amostra em números adequadamente identificados na planilha. Na estufa à 110 ± 10 ºC, as amostras são secas ao longo de 1 hora. Adiante, em um recipiente de aço inox, as amostras são transferidas. O recipiente de aço inox, é disposto no dessecador e no tempo de 1 hora é submetido a vácuo, com a válvula do gotejador fechada. Desativa-se a bomba de vácuo e abre-se o dessecador. Obtém-se a massa seca das amostras e em ato contínuo estas são posicionadas de volta em seu lugar original no porta amostras. Armazena-se no dessecador o porta-amostras, o qual mantém-se sob fazer vácuo durante 2 horas. Logo após, o gotejador é inteiramente preenchido com xilol (P.A.). A válvula do vácuo é tampada e abre-se a do gotejador, de modo que todas as amostras estejam perfeitamente imersas no xilol. Veda-se a válvula do gotejador. Durante 2 horas as amostras mantêm-se imersas. Monta-se o sistema na balança para dar início a próxima etapa. Dispõe-se sobre

o prato da balança o suporte que pendura a cesta de pesagem. A plataforma, seguidamente é posicionada de modo que não entre em contato com o prato da balança. Posiciona-se sobre a plataforma a cuba de vidro preenchida com xilol. Estabiliza-se e zera-se a balança. Mergulha-se a parte inferior da cesta em aproximadamente 1,5 cm do nível do líquido. A esfera é colocada na parte submersa da cesta e registra-se a massa. Retira-se a esfera e a guarda. Umedece-se um lenço de papel com algumas gotas de xilol e disposto na bancada. Com a ajuda de uma pinça, é colocado a amostra 1 na parte submersa da cesta. Registra-se a massa. Remove-se a amostra, girando-a no lenço umedecido, assim retirando o líquido em excesso. Coloca-se a amostra no prato superior da cesta, pesa-se e registra-se a massa. Em sequência retira-se e guarda-se a amostra. Usa-se a Equação E, para calcular a densidade do xilol [24].

4.5. TESTE DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

O teste de compressão é realizado em amostras de 7 e 28 dias de idade, com 1 cm de diâmetro e 2 cm de altura. No total são reservados 5 corpos de prova correspondentes a cada percentual para esse teste e como não existe uma norma própria.

4.6. TESTE DE ABSORÇÃO E LIBERAÇÃO DE FERTILIZANTES

Diluir uma solução de NPK (nitrogênio, fósforo e potássio), em uma determinada concentração, dentro de um recipiente com água e colocar o geopolímero nessa solução durante um certo tempo, até então desconhecido pela literatura disponível, sob agitação. Passado esse tempo, colocar o geopolímero em um recipiente com solução limpa (somente água) e deixar por um determinado tempo (também desconhecido pela literatura disponível). Após o repouso, avaliar qual era a concentração inicial (em ppm) dos nutrientes (NPK) na primeira e na segunda solução, e quanto sobrou após retirar o geopolímero. Assim, será possível conhecer quanto NPK ele absorveu e liberou [25].

Esse teste é baseado no estudo de Tomaszewska et al (2002), onde maiores detalhes podem ser verificados [25].

CAPÍTULO

05 Resultados esperados a partir da aplicação da nova metodologia proposta

Neste livro, objetivou-se o desenvolvimento de uma metodologia própria a fim de ter o controle da absorção e liberação dos fertilizantes no solo. O geopolímero proposto já cumpre outros papéis na ciência e no meio industrial, tais como o uso do material agregado na construção civil e também o controle de liberação da água em jarros para plantas.

Foram consultadas vinte e seis referências, e o projeto sugerido utiliza como componente sustentável o rejeito de minério de ferro, que fornece as propriedades químicas, físicas e mecânicas adequadas para o geopolímero a ser obtido.

Além disso, têm-se como benefício o reaproveitamento desse minério que atualmente é depositado em barragens, podendo causar acidentes ambientais e sociais.

A metodologia indicada apresenta uma ideia inovadora por contar com agentes espumantes, responsáveis pela formação dos poros no geopolímero, e ainda não existir no mercado. Acredita-se que esse será o diferencial por conferir ao material a característica de absorver e liberar os fertilizantes em quantidade adequada. Isso impacta positivamente tanto no lado econômico quanto ambiental, uma vez que, supõe-se que o produtor agrícola não terá desperdício de fertilizante e assim, os lençóis freáticos não serão contaminados.

Em vista dos argumentos citados e das referências estudadas, entende-se que a ideia apontada irá trazer qualificações dentro do setor agrícola, ambiental, social e econômico.

REFERÊNCIAS

[1] Instituto Brasileiro de Mineração IBRAM. **Gestão e Manejo de Rejeitos da Mineração**. 2016.

[2] Agência Pública - Bruno Fonseca. **Brasil registra mais de três acidentes em barragens por ano**. Disponível em: <https://apublica.org/2019/01/brasil-registra-mais-de-tres-acidentes-em-barragens-por-ano/>. Acesso em 18/03/2020.

[3] Samarco. **Aproveitamento De Rejeitos**. Disponível em: <https://www.samarco.com/aproveitamento-de-rejeitos/>. Acesso em 23/03/2020.

[4] Medium - Júlia Alvarenga. **Fertilizantes Sintéticos, Agrotóxicos e o Meio Ambiente**. Disponível em: <https://medium.com/@juliafalvarenga/fertilizantes-sint%C3%A9ticos-agrot%C3%B3xicos-e-o-meio-ambienteef1673aacad6>. Acesso em 18/03/2020.

[5] Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária EMBRAPA. **Estudo Analisa Vulnerabilidade De Solos E Aquíferos De Minas Gerais**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/10847449/estudo-analisa-vulnerabilidade-de-solos-e-aquiferos-de-minas-gerais>. Acesso em 18/03/2020.

[6] Rossa Ü. B., Angelo A. C., Nogueira A. C., Westphalen D. J., Bassaco M. V. M., Milani J. F. F., Bianchin J. F. **Fertilizante de liberação lenta no desenvolvimento de mudas de *Schinusterebinthifolius* e *Sebastianiacommersoniana***. Floresta, v. 43, n. 1, p. 93-104, jan./fev. 2013.

[7] Pereira, Y. S., Nascimento, S. M. O., Duarte, G. M. C., Lima, L. A., Lameiras, F .S. **Obtenção De Geopolímero Com Incorporação De Rejeito Arenoso**. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Belo Horizonte-MG, 4 a 8 de Novembro de 2019.

[8] Severo, C. G. S., Costa, D. L., Bezerra, I. M. T., Menezes, R. R., Neves, G. A.. **Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.8.2 (2013) 55-67.

[9] Companhia de Concessões Rodoviárias - CCR. **Como a mineração ajuda a alavancar a economia brasileira**. Disponível em: <https://g1.globo.com/especial-publicitario/em-movimento/noticia/2018/12/10/como-a-mineracaoajuda-a-alavancar-a-economia-brasileira.ghtml>. Acesso em 20/03/2020.

[10] Fundação Estadual do Meio Ambiente - FEAM. **Estratégia e Inovações para o Reaproveitamento de Rejeitos de Minério de Ferro na Vale**. Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/2018/ASCOM_DIVERSOS/rejeitos-mineracao-economiacircular/>. Palestra_Lais_Resende_-_Vale.pdf. Acesso em 01/04/2020.

[11] Bittencourt, C.S., Teider, B.H., Gallo, J.B., Pandolfelli, V.C. **A geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita**. Cerâmica (2012) 20-28;

[12] Neves, K. P. L., Filho, J. A. M. **Produção de metacaulinita a partir de caulim da região de presidente Figueiredo, AM**. Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia CONTECC 2018, 21 a 24 de agosto de 2018 Maceió-AL, Brasil.

[13] Barbosa, J. V., Mansur, F. A., Mansur, A. A. P., Mansur, H. S. **Aproveitamento de resíduo de sedimentação de barragem de indústria mineradora na produção de geopolímeros**. ResearchGate - Conference Paper, July 2009.

[14] Duarte, G. M. C., Silva, F. G. P. A., Pereira, Y. S., Lameiras F. S. **Desenvolvimento de argamassa geopolimérica incorporando o sedimento de Candonga**. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa - Belo Horizonte-MG, 4 a 8 de Novembro de 2019.

[15] Guimarães, A., C., P., D., Oliveira, M., F., M., Silva, J., P., C., Lameiras, F., S. **Obtenção de geopolímero com adição de rejeito de mineração depositado na barragem de Candonga (Rio Doce-MG, Brasil)**. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - 3º Congresso Luso-Brasileiro - Materiais de Construção Sustentáveis - Coimbra, 14-16 de fevereiro de 2018.

[16] Bai, C., Franchin, G., Elsayed, H., Conte, A., Colombo, P. **High strength metakaolin-based geopolymer foams with variable macroporous structure**. Journal of the European Ceramic Society 36 (2016) 4243 4249.

[17] Masi, G., Rickard, W. D. A., Vickers, L., Bignozzi, M. C., Riessen, A. **A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers. Ceramics International** 40 (2014) 13891 13902.

[18] Feng, J., Zhang, R., Gong, L., Li, Y., Cao, L., Chen, X. **Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity**. Materials and Design, v. 65, p. 529-533, 2015.

[19] Tomaszewska, M., Jarosiewicz, A. **Use of Polysulfone in Controlled-Release NPK Fertilizer Formulations**. Institute of Chemical a -322 Szczecin, Poland, June 22, 2002.

[20] Murri, A. N., Papa, E., Medri,V., Landi, E. **Design Of Wool-Geopolymer** Pots. CNR-ISTEC, National Research Council Institute of Science and Technology for Ceramics 64, via Granarolo, 48018 Faenza (RA), Italy.

[21] Rahmiatia, T., Azizlia, K., Mana, Z. **Development of Non Sodium Silicate Flyash-based Geopolymer Film for Preliminary Urea Diffusion Study**. 4th International Conference on Process Engineering and Advanced Materials. Procedia Engineering 148 (2016) 128 135.

[22] COMPO do Brasil Ltda. **Basacote® Plus - Tecnologia COMPO CRF Eficiência nutricional, otimização de operações e segurança de aplicação**. Disponível em: <http://www.aliancaagropecuaria.com/cms/assets/pdf/arquivos/9.pdf>. Acesso em 01/04/2020.

[23] Duxson, P., Fernandez, J.A., Provis, J.L., Lukey G.C., Palomo, A., Van Deventer, J.S.J. **The role of inorganic polymer technology in the development of Green concrete**. Mater. Sci. 42 2917 2933. 2007.

[24] Cole, D., R, Anovitz, L., M. **Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures**. ResearchGate - Reviews in Mineralogy and Geochemistry, January 2015.

[25] Tomaszewska, M., Jarosiewicz, A. **Use of Polysulfone in Controlled-Release NPK Fertilizer Formulations**. -322 Szczecin, Poland.

[26] Oliveira, M., C., Lima, L., A., Silva, A., C., Nascimento, J., M., Deus, F., P. **Índice GUS e GSI na avaliação da contaminação em águas subterrâneas por inseticidas na bataticultura**. Disponível em: <https://www.slideshare.net/GabriellaRibeiro7/ndice-gus-e-gsi-na-avaliao-da-contaminao-em-guas-subterrneas-porinseticidas-na-bataticultura>. Acesso em 03/06/2020.

[27] Fogaça, J., R., V. **Manual da Química - Reação de saponificação**. Disponível em: <https://www.manualdaquimica.com/quimica-organica/reacao-saponificacao.htm>. Acesso em 03/06/2020.

CAPÍTULO

06 O biodiesel, sua adição ao diesel e processos corrosivos

6.1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível biodegradável de grande importância econômica e ambiental. Este combustível é uma importante alternativa energética para veículos pesados visando a sustentabilidade. No Brasil, o biodiesel é utilizado na forma de uma mistura binária diesel/biodiesel. Até agora, os motores a diesel usavam apenas misturas de combustível biodiesel com uma pequena porcentagem em volume, devido à incompatibilidade dos materiais que compõem o ciclo de combustível do motor com o biodiesel. O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos derivados da biomassa lipídica e obtidos a partir de óleos vegetais e gorduras animais (VAUHKONEN *et al*., 2008; KNOTHE *et al*., 2006; ROCHA, 2016).

No Brasil, o biodiesel começou a ser adicionado ao óleo diesel em maio de 2006, mas somente em janeiro de 2010 todo o óleo diesel automotivo comercializado no país recebeu um aditivo de biodiesel, 5% em relação aos tipos de diesel (geral ou aditivo).

Atualmente, há uma tendência no Brasil de aumentar a participação do biodiesel no óleo diesel. Em 2006, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) testou o uso do óleo diesel B30 (óleo diesel contendo 30% de biodiesel de soja) em motores de veículos leves produzidos pelo grupo PSA Peugeot Citroën e mostrou que essa mistura não agiu de forma anormal, portanto, seu uso em motores não é limitado (ANP, 2014).

Apesar das vantagens do biodiesel em relação ao diesel, o biodiesel é significativamente mais instável, ou seja, mais sensível às reações de oxidação que levam à degradação e mais corrosivo que o óleo diesel, se não tiver sido modificado ou tratado com aditivos. O biodiesel é um combustível mais higroscópico que o diesel, e a água pode condensar em superfícies metálicas, promovendo reações de corrosão. A presença de íons metálicos causados pela corrosão também pode catalisar outras reações indesejadas que causam instabilidade e degradação do biodiesel, assim como a alta

temperatura, a exposição ao ar afeta a qualidade do biodiesel e reduz a durabilidade dos motores.

O aumento da proporção de biodiesel na mistura (biodiesel combustível/diesel), o longo armazenamento em tanques e a não separação no transporte aumentam a capacidade de absorção de água livre do transporte, sistemas de ventilação insuficientes ou condensação de gotículas de água do ar (ABNT NBR 15512, 2014; FARIAS *et al*., 2016). A principal causa de contaminação microbiana do combustível, que é muito corrosivo e biologicamente ativo quando proveniente do meio marinho, foi a presença de água livre no meio ambiente, possivelmente a quebra de tampas de proteção dos equipamentos, destruição ou desativação de inibidores de corrosão, corrosão localizada dos tanques e do próprio combustível (RODRIGUES *et al*., 2013).

O desgaste por corrosão acelerado pode ocorrer quando a intensidade da formação de produtos de corrosão (por exemplo, óxidos, hidróxidos) é maior do que a destruição da superfície devido ao atrito superficial. O efeito corrosivo do óleo diesel depende em grande parte dos processos de envelhecimento que ocorrem no óleo e dos compostos de enxofre e teor de água. Assim, a qualidade e o tipo de combustível utilizado no motor afetam significativamente a resistência do processo de corrosão.

Alternativas para testes de corrosão são testes eletroquímicos e testes de imersão. A morfologia da superfície também pode ser usada para estudos de corrosão usando técnicas como microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. O objetivo deste trabalho é avaliar a corrosão do canal de injeção de combustível de alta pressão (sistema *Common Rail*) de um caminhão diesel pesado com diesel comercial S10 contaminado com diferentes concentrações de água.

O biodiesel oferece algumas vantagens sobre o diesel, mas o biodiesel é significativamente menos estável, ou seja, mais suscetível a reações de oxidação, se degradará e será mais corrosivo que o diesel, a menos que seja tratado ou tratado com aditivos. O biodiesel é um combustível mais higroscópico que o diesel, e a água pode condensar nas superfícies metálicas e acelerar as reações de corrosão. A presença de íons metálicos causados pela corrosão pode catalisar a instabilidade e degradação do biodiesel, bem como outras reações indesejáveis que levam à exposição a altas temperaturas e ao ar que degradam o biodiesel e reduzem a vida útil do motor.

Dessa forma, o objetivo desta obra é avaliar a corrosão de componentes de motores a diesel, em especial uma flauta de injeção de combustível de alta pressão (sistema *Common Rail*) de um veículo pesado movido a diesel comercial S10 contaminado com diferentes concentrações de água.

CAPÍTULO

07 Sistemas de injeção de diesel em motores de combustão

Com o desenvolvimento da sociedade e da tecnologia, a indústria automobilística fez parte desse desenvolvimento, mas o desenvolvimento da tecnologia trouxe novos problemas a serem resolvidos.

Nesse sentido, a empresa alemã Bosch desenvolveu e patenteou um sistema chamado *Common Rail* para injeção direta de diesel de alta pressão em motores de combustão interna, que fornece combustível para todos os cilindros ao mesmo tempo. Este sistema substitui os tradicionais sistemas de injeção, onde a pressão do combustível é gerada separadamente em cada cilindro.

No sistema *Common Rail*, a pressurização e a injeção ocorrem separadamente, o que significa que o combustível está sempre disponível e na pressão necessária (Revista M&T, 2017). A Figura 1 mostra uma representação esquemática do sistema de injeção *Common Rail*.

Figura 1 – Sistema injetor *Common Rail*

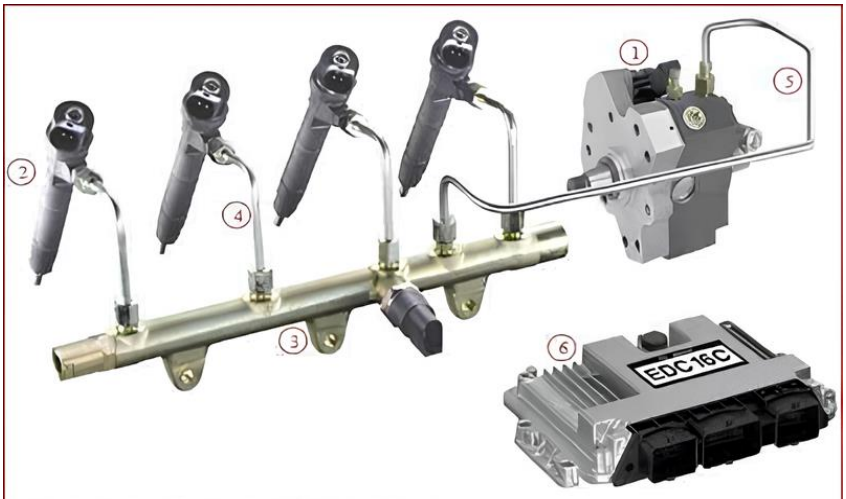


Figura 1: Sistema Common Rail completo, com:
1 = Bomba de alta pressão tipo CP3.3
2 = Injetores
3 = Rail
4 = tubos de pressão Rail → Injetores
5 = tubo de pressão Bomba → Rail
6 = Caixa de Comando

Fonte: Cartilha Bosch (2007)

As pressões de injeção dos sistemas *Common Rail* Diesel (CRD) chegam a 1.900 bar, valor muito superior à pressão dos injetores mais antigos. Portanto, com o uso desta tecnologia as tolerâncias dimensionais nas bombas e injetores são extremamente reduzidas, ocorrendo também um aumento da carga mecânica do sistema, uma maior susceptibilidade à contaminação por água, uma elevação da temperatura do combustível exigindo maior eficiência de lubrificação.

Estes fatores podem levar à degradação do combustível e a formação de depósitos nas bombas e injetores, que causam deficiências de funcionamento e desgaste dos injetores (Revista M&T, 2017).

Atualmente, atendendo as demandas energéticas para reduzir os consumos de combustíveis fosseis, utiliza-se uma porcentagem de biodiesel no diesel comercial notando- se que o uso de biodiesel acelera esse desgaste do sistema de injeção dos veículos pesados. Além disso, também foram observados problemas como a redução da capacidade de lubrificação do diesel, devido à redução dos níveis de enxofre, o que aumentou a possibilidade de seu desgaste.

7.1. DIESEL E BIODIESEL

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, aromáticos e naftênicos com cadeias de carbono na faixa de C8 a C16. Também contém compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais pesados e diversas impurezas em sua composição, porém em baixa concentração (GAYLARDE *et al*., 1999; MONTEIRO, 2009; ANP, 2017). É obtido diretamente da destilação do petróleo a 100-400 ºC (VIEIRA *et al*., 2009).

O diesel, em seus diversos nomes, é o combustível mais importante comercializado no mercado brasileiro. É utilizado no transporte de cargas e passageiros, navios, indústria, produção de energia, máquinas de construção, máquinas agrícolas e locomotivas (PETROBRAS, 2017).

Segundo a ANP, a oferta nacional de óleo diesel é composta principalmente por óleo diesel produzido pela Petrobras. Em 2016, o país produziu 5,279 bilhões de litros de óleo diesel, o que representou 88% do consumo do mercado nacional (ANP, 2017).

O biodiesel é um combustível constituído por ésteres alquílicos de cadeia longa de ácidos carboxílicos obtidos por transesterificação e/ou esterificação de gorduras vegetais ou animais (VAUHKONEN *et al*., 2008; KNOTHE, 2006; MENEGHETTI *et al*., 2008). KNOTHE, 2006; MENEGHETTI *et al*., 2013). O combustível biodiesel obtido a partir de biomassa de fontes renováveis de energia pode substituir total ou parcialmente os combustíveis fósseis (FARIA; 2007; ANP, 2014).

A biomassa utilizada como matéria-prima na produção de biodiesel é por exemplo: amendoim, milho, soja, polpa de palma, palmito, caroço de coco da praia, caroço de algodão, caroço de coco, semente de babaçu, semente de girassol, mamona, sementes de colza, sementes de maracujá, sementes de pinhão-manso, polpa de abacate, sementes de oiticica, sementes de linhaça, sementes de tomate e muitos outros vegetais como sementes, amêndoas ou polpa. Recentemente, o óleo obtido de algas e fungos também vem sendo estudado (TAPANES *et al*., 2013; ROCHA, 2016).

No Brasil, o óleo de soja é a principal matéria-prima, que atualmente responde por cerca de 80% da produção do país (GLOBE, 2017; ANP, 2017).

No cenário mundial dos combustíveis, o biodiesel surge como uma alternativa de visão econômica e ambiental. Do ponto de vista ambiental, pode reduzir a emissão de gases em até 78% em seu processo de combustão, como o dióxido de carbono (CO2), que é um dos mais importantes causadores do efeito estufa (AMBROSIN; KURI, 2009; XIA *et al*., 2011; XUE *et al*., 2011; PERES *et al*., 2011).

Várias medidas devem ser tomadas para garantir a segurança do armazenamento do combustível, incluindo temperatura, adequação do material, estabilidade à oxidação e controle do teor de água do combustível para evitar contaminação microbiológica (LEUNG *et al*., 2010; KOVÁCS *et al*., 2015).

7.2. CORROSÃO OCASIONADA POR DIESEL E BIODIESEL

A corrosão pode ser definida como o processo inverso da metalurgia extrativa, onde o metal retorna ao seu estado de energia original, de modo que a energia dada para o transformar em metal é dissipada e não pode ser recuperada. Outro conceito de corrosão é a destruição ou deterioração de um material resultante de uma reação química ou eletroquímica com o meio ambiente, ou seja, é a mudança do material por meio de sua interação química ou eletroquímica com o meio ambiente (APARECIDA, 2013).

Um processo eletroquímico é mais comum e envolve a presença de água e a transferência de elétrons. Portanto, a corrosão provoca a quebra de materiais metálicos, causando perdas e falhas em equipamentos e motores.

Pesquisas mostram que o biodiesel é um combustível higroscópico com absorção de água 30 vezes maior que o diesel. A presença de água promove reações de oxidação e com isso aumenta o número de componentes em motores e tanques, promove o envelhecimento do biodiesel, causando alterações em sua qualidade, além de promover desgaste dos sistemas de injeção e entupimento dos filtros (PACIFIC, 2012).

Nos motores com funcionamento a diesel, o combustível passa por basicamente três subsistemas: de alimentação, de combustão e de exaustão. Cada um desses sistemas necessita de condições favoráveis para que o motor funcione corretamente. Para isto, são usados diferentes materiais que sejam resistentes às constantes diferenças de pressão e de temperatura que ocorrem no motor (APARECIDA, 2013).

O primeiro levantamento realizado visando à avaliação de custos da corrosão por combustíveis foi realizado em 1975. Este comprovou que 40% destes eram relacionados com a produção, uso e manutenção de motores automotivos que estavam diretamente em contato com combustíveis fósseis. Em 20 anos, a indústria automobilística investiu em pesquisa e melhorou a resistência à corrosão dos materiais (APARECIDA, 2013).

Fazal *et al*. (2012) estudaram a corrosão de ligas de cobre, latão, alumínio e ferro fundido após a exposição ao diesel puro (B0) e biodiesel de palma puro (B100). Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente por 2880 horas. Verificou-se que a corrosão causada pelo biodiesel foi de 0,39278 mpy (milésimos de polegada por ano) no cobre, 0,209898 mpy no latão, 0.173055 mpy no alumínio e 0.112232 mpy ferro fundido.

De acordo com Pacífico (2012), registros fotográficos de danos causados em motores que utilizaram biodiesel feito pela Ford Motors mostraram a necessidade da realização de estudos mais sistemáticos e emprego de técnicas mais sensíveis na avaliação da corrosividade do biodiesel puro ou em mistura com o diesel.

CAPÍTULO

08 Materiais e métodos investigativos

Neste livro, o óleo diesel comercial S10 obtido de um posto de gasolina com e sem adição de água de 10 % e 20 % de água foi utilizado como agente cáustico, simulando contaminação inadequada de combustível com alto teor de água.

Segundo a Petrobras, dois tipos de diesel são vendidos no Brasil: o regular (S500) com teor de enxofre de 500 ppm e o S10, que tem teor máximo de enxofre de 10 ppm. (PETROBRAS, 2022)

O S10 é adequado para novas tecnologias de controle de emissões em motores diesel fabricados a partir de 2012. Segundo a BR Petrobras, o S-10 permite reduzir as emissões de material particulado em até 80% e de óxidos de nitrogênio em até 80% até 98%.

Caminhões pesados nacionais que atendem às emissões P7 - nova fase do Programa de Controle da Poluição do Ar Automóvel (Proncove) - devem utilizar apenas diesel S10, o que implica em falha prematura do pós-tratamento de escapamento e emissões superiores ao máximo especificado.

Neste trabalho, foi selecionada uma amostra extraída de um sistema Common Rail de um motor de veículo de carga a diesel, composto por seis cilindros. A amostra popularmente conhecida como flauta é tecnicamente um duto único, conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2: Flauta de 6 cilindros extraída de um motor de caminhão

Fonte: Autores (2022).

Na Tabela 1 está descrita a composição química do aço, obtida pelo método de espectrometria de emissão óptica.

Tabela 1: Composição química do aço**.**

Elemento	Fe	C	Si	Mn	Cr	S	Ni	Ti	Al
Porcentagem (%)	97.6	0.40	0.58	1.06	0.15	0.06	0.05	0.02	0.02

Fonte: Autores (2022)

8.1. ENSAIOS DE IMERSÃO

A corrosividade do diesel foi avaliada por meio de ensaios de imersão. Na Figura 3 são mostrados exemplos dos 6 corpos de prova de aço forjado cortados com policorte para realizar o estudo.

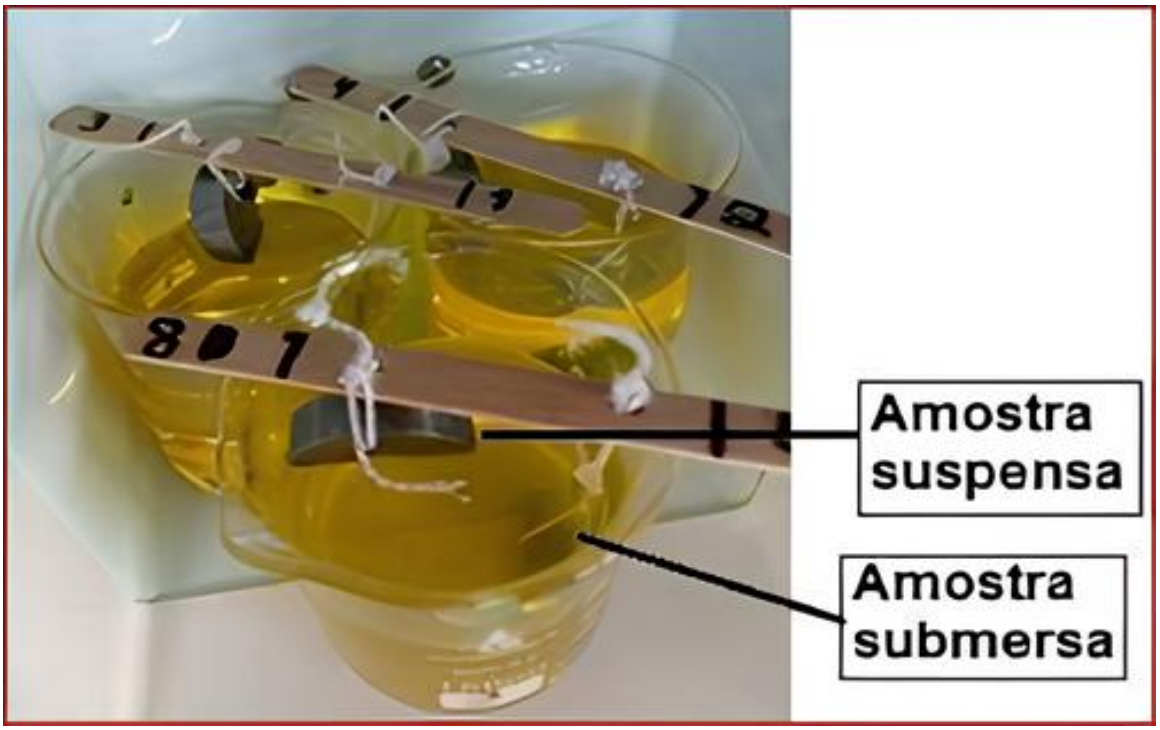
Figura 3 - Corpos de prova retirados para o estudo de corrosão

Fonte: Autores (2022).

Os corpos de prova foram lavados com água destilada, desengordurados com acetona P.A, secos com jato de ar quente e colocados em dessecador. Após 30 min foram pesados, separadamente, em balança analítica, para se obtiver a massa inicial (mi). Todas as amostras foram pesadas duas vezes.

Os ensaios foram realizados em béqueres de vidro contendo 250 ml do diesel comercial S10 puro e misturas do diesel S10 e água (10% e 20% de água), na temperatura de 55 °C ± 3 °C (Figura 4). Empregou-se duas condições de exposição dos corpos de prova de aço aos meios estudados, submersos no meio e suspensos (expostos somente ao vapor de diesel/biodiesel ou diesel/biodiesel/água).

Figura 4: Corpos de prova utilizados nos ensaios de imersão



Fonte: Autores (2022)

Os ensaios de imersão foram realizados em duplicata e de acordo com a norma ASTM G31-04. O tempo total de imersão das amostras foi de 28 dias, sendo que em 14 dias, as amostras foram retiradas e pesadas. Após 28 dias, foi realizada a decapagem ácida dos corpos de prova, a fim de retirar os produtos de corrosão aderidos ao material, de acordo com a norma ASTM G1-11. Os corpos de prova foram novamente lavados,

fotografados, colocados em um dessecador e pesados para se obter a massa final (mf).

O ataque corrosivo nos Corpos de prova foi observado e registrado após 14 dias e 28 dias de imersão. Mudanças ocorridas do combustível, tais como, cor, presença de produtos de corrosão e viscosidade, também foram observadas visualmente.

8.2. ENSAIO DE DUREZA

A medida da dureza Rockwell C do material foi realizada. Nos ensaios de dureza Rockwell normal utiliza-se uma pré-carga de 10 kgf e a carga maior pode ser de 60, 100 ou 150 kgf. Nos ensaios de dureza Rockwell superficial a pré-carga é de 3 kgf e a carga maior pode ser de 15, 30 ou 45 kgf. Estas escalas não têm relação entre si. Por isso, não faz sentido comparar a dureza de materiais submetidos a ensaio de dureza Rockwell utilizando escalas diferentes. Ou seja, um material ensaiado numa escala só pode ser comparado a outro material ensaiado na mesma escala.

O número de dureza Rockwell deve ser seguido pelo símbolo HR, com um sufixo que indique a escala utilizada.

Para medir a dureza do material foram realizadas cinco impressões em um corpo de prova que foi preparado metalograficamente, passando pelas lixas para a retirada de impurezas e óxidos, apenas uma amostra foi utilizada no ensaio, que consistiu em uma pré-carga de 10kgf e uma carga de 150 kgf. Após os cinco ensaios de impressão foi feita a média aritmética que a qual resultou em dureza de 8HRC.

Analisando-se a composição química do material e a dureza obtida, e pesquisando a classificação de aços na norma ABNT, o material se aproxima do aço SAE 8640 ou SAE 5140, pois o aço forjado faz parte do *know how* da empresa Bosch, logo não há como definir a composição exata do mesmo, é possível apenas compará-lo aos aços da norma ABNT. Na figura 5 é possível visualizar o durômetro utilizado no ensaio.

Figura 5: Durômetro

Fonte: Autores (2022)

8.3. ENSAIO METALOGRÁFICO

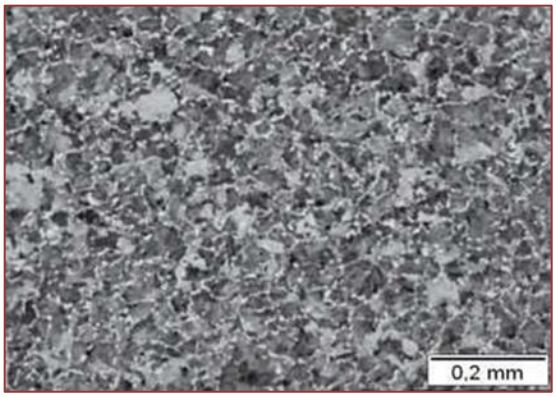
A Figura 6 mostra uma fotomicrografia do material com aumento de 100x. Aços compactos são observados em aço forjado. (CHIAVERINI, 1986). O processo de produção de uma peça de aço forjado é mais trabalhoso do que o de aço fundido, mas o material tem maior resistência mecânica.

Isso se deve ao processo de fabricação das peças. A pressão é aplicada na peça forjada, o que força os grãos de aço a se alinharem na mesma direção, diferentemente do que aconteceria durante o resfriamento no processo de fundição, em que o alinhamento dos grãos seria aleatório (CHIAVERINI, 2012).

A superfície para ser analisada no microscópio deve apresentar uma superfície espelhada e para tal é necessário o polimento desta superfície. O polimento realizado foi o mecânico. Sendo assim o corpo de prova foi preparado, na superfície foi utilizada as lixas de granulometria #100, #220, #400, #600 e #800.

Após o polimento, foi lavada a amostra com água destilada e secada com algodão, para evitar que fique algum líquido presente. Em seguida, a amostra foi atacada com Picral, que é um reagente metalográfico indicado para aços carbono tratado termicamente, a amostra foi lavada e seca novamente, e foi levada ao microscópio. Para auxiliar na imagem micrografica foi utilizado o microscópio eletrônico com espelhamento de imagem no computador conforme Figura 6.

Figura 6 – Avaliação da morfologia após preparação metalográfica



Fonte: Autores (2022)

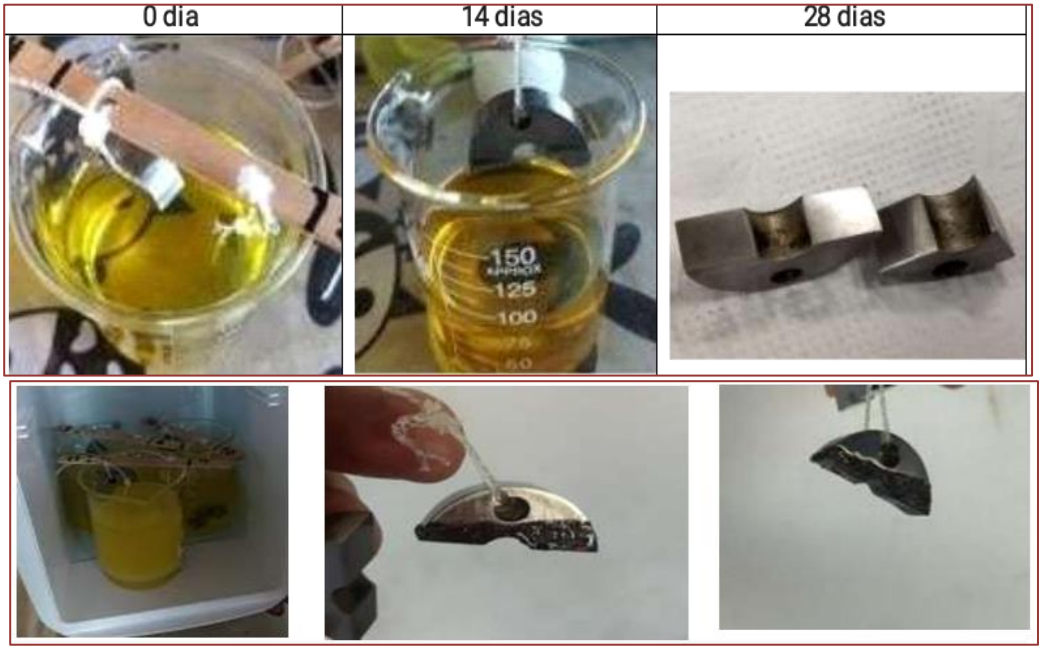
CAPÍTULO

09 Comportamento apresentado pelo aço

9.1. ENSAIOS DE IMERSÃO

As aparências dos corpos de prova, antes e após serem submersos durante 14 e 28 dias, no diesel comercial S10 e nas soluções contendo 10% e 20% de água, podem ser observadas nas Figura 7.

Figura 7: Aparência visual da corrosão nos corpos de prova imersos no diesel contendo 10% de água



Fonte: Autores (2022)

Pode-se observar que, o óleo diesel S10 puro e a mistura contendo 10% de água mostraram inicialmente a mesma aparência inicial, isto é, solução cristalina, indicando a solubilidade deste teor de água no óleo. A solução contendo 20% de água apresentou elevada turbidez e a mistura não se mostrou homogênea.

A morfologia da superfície metálica das amostras embutidas mudou devido à corrosão. Observou-se que o aço imerso em combustível S10 puro não apresentou alteração significativa de cor em sua superfície, mas as misturas contendo água 10% e 20% apresentaram um escurecimento geral da amostra e um efeito mais evidente em alguns locais. A extensão do efeito da corrosão aumentou significativamente quando o teor de água do meio aumentou (AQUINO, 2012).

O período de imersão também alterou a morfologia das superfícies metálicas dos corpos de prova. Os aços imersos durante 28 dias apresentaram um maior ataque corrosivo do que durante 14 dias.

Os corpos de prova suspensos, isto é, expostos ao vapor do diesel S10 não apresentaram pontos de corrosão.

9.2. AVALIAÇÃO DO ASPECTO VISUAL DO COMBUSTÍVEL

A modificação da coloração do diesel S10 puro e das misturas do combustível com a água foi observada durante os ensaios de imersão, conforme mostrado na Figura 8. O biodiesel puro se manteve com coloração amarela, transparente e sem a presença de depósitos sólidos.

Nas soluções com a presença de água ocorreu um escurecimento da solução e a presença de finos sedimentos escuros (pretos) no meio. Indicando a presença de produtos de corrosão.

Na solução com 20% de água, uma cor castanha foi visível quando o tempo de imersão foi aumentado. Considera-se que a formação de sedimentos pode causar problemas no desempenho do motor e a obstrução do filtro de combustível.

Tabela 2: Coloração do Diesel S10 puro e das misturas do combustível com a água

Meio	14 dias	28 dias
Combustível puro		
Mistura com 10% de água		
Mistura com 20% de água		

Autores (2022)

9.3. AVALIAÇÃO DO GRAU DE CORROSIVIDADE DO DIESEL S10

A partir dos ensaios de imersão foram obtidas as variações de massa do aço, após 14 dias e 28 dias de exposição no diesel S10 e nas misturas do combustível com 10% e 20% de água, à temperatura de 55ºC. Apresenta-se também a massa dos corpos de prova após a decapagem durante 30 minutos, com uma solução concentrada de HCl, agitada e aquecida a 30 ºC (Tabela 7). As amostras decapadas foram lavadas com água destilada, colocadas em um dessecador a vácuo por 10 minutos e pesadas para a obtenção da massa final.

Tabela 3: Variação de massa observada nos testes de imersão dos corpos de prova submersos

Amostras	Massas iniciais (g)	Massas após 14 dias (g)	Massas após 28 dias (g)	Massas por decapagem (g)	Variação de massa
Diesel S10 puro 1	11,0770	11,0772	11,0773	11,1031	0,0261
Diesel S10 puro 2	12,3502	12,3508	12,3707	12,3773	0,0272
Diesel S10 + 10% de água 3	17,4740	17,4741	17,4774	17,5134	0,0394
Diesel S10 + 10% de água 4	21,2617	21,2251	21,2266	21,2688	0,0071
Diesel S10 + 20% de água 5	15,5938	15,5750	15,5757	15,6087	0,0149
Diesel S10 + 20% de água 6	19,2823	19,2828	19,2828	19,3249	0,0427

Autores (2022)

Tabela 4: Variação de massa observada nos testes de imersão dos corpos de prova suspensos

Amostras	Massas iniciais (g)	Massas após 14 dias (g)	Massas após 28 dias (g)	Massas após decapagem (g)	Variação de massa
Diesel S10 puro 7	19,0498	19,0502	19,0508	19,0951	0,0453
Diesel S10 puro 8	17,7403	17,7402	17,5755	17,7843	0,0439
Diesel S10 + 10% de água 9	15,2353	15,2353	15,2358	15,2743	0,0390
Diesel S10 + 10% de água 10	14,3634	14,3640	14,3656	14,3945	0,0312
Diesel S10 + 20% de água 11	17,8131	17,8136	17,8141	17,8581	0,0450
Diesel S10 + 20% de água 12	14,4728	14,4730	14,4741	14,5121	0,0393

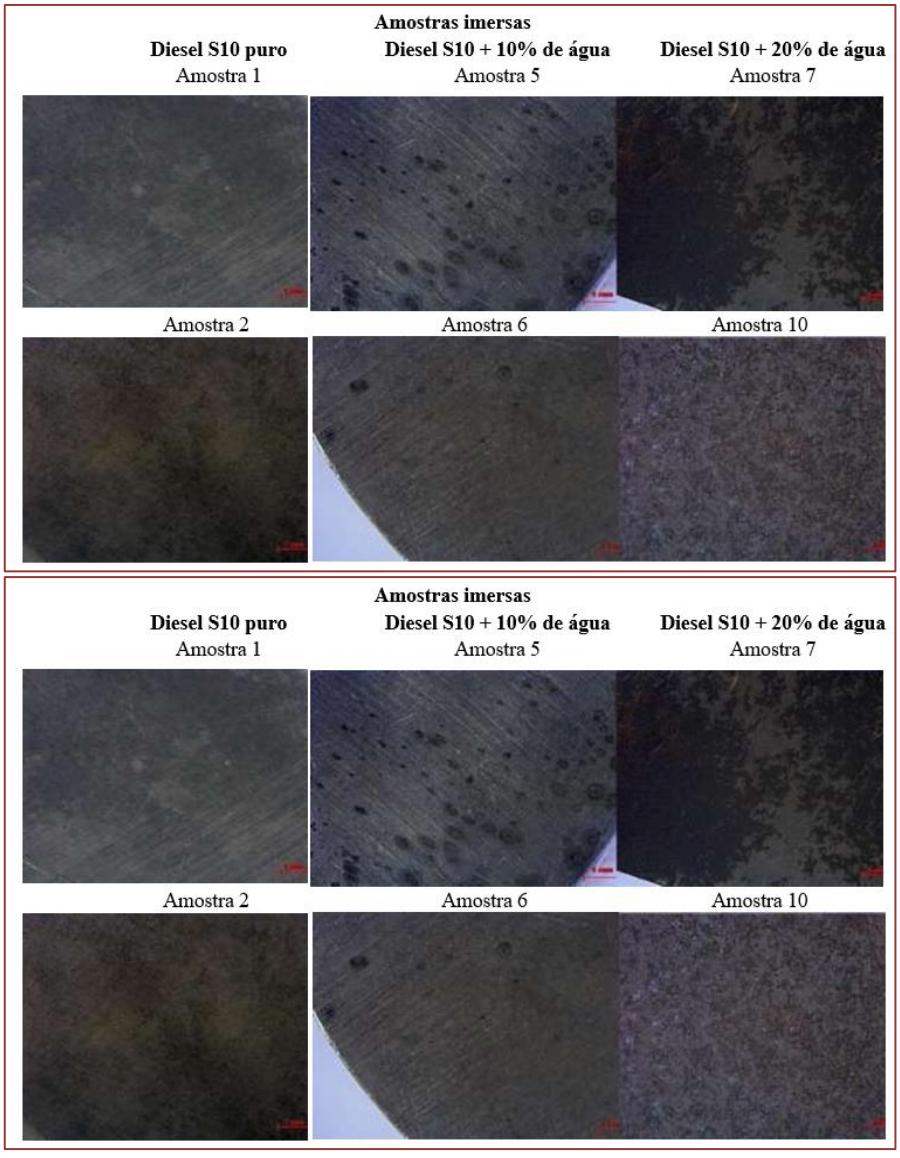
Fonte: Autores (2022)

Observa-se que em todas as amostras houve um ganho de massa. Pode-se sugerir que a solução de decapagem não foi eficiente para retirar os produtos de corrosão, os óxidos presentes na superfície dos corpos de prova.

9.4. OBSERVAÇÃO DAS AMOSTRAS EM MICROSCÓPIO PÓS DECAPAGEM

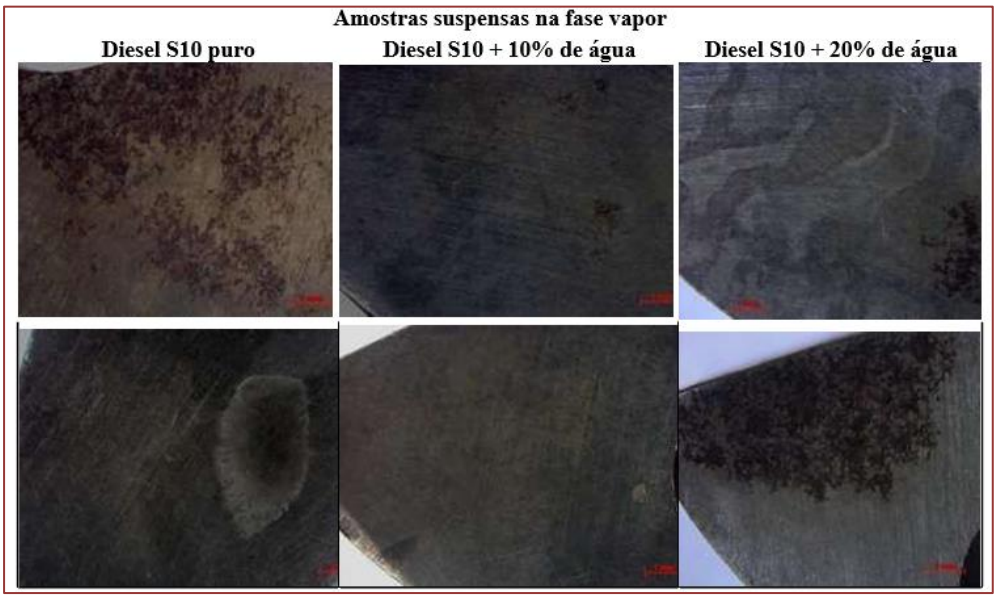
Após a pesagem das amostras, os corpos de prova foram observados em um microscópio estereoscópio. Nas Figuras 8 e 9 são apresentadas as imagens obtidas dos corpos de prova submersos e submetidos à fase vapor.

Figura 8: Imagens obtidas após testes de imersão dos corpos de prova submersos



Autores (2022)

Figura 9: Imagens obtidas após os testes de imersão das amostras suspensas



Fonte: Autores (2022)

Pode- se observar que, em soluções com maior teor de água os corpos de prova oxidaram mais, formando camadas de óxidos por toda a superfície. Um fato importante observado foi a presença de manchas claras na superfície, sugerindo a realização de uma decapagem pouco eficiente.

Amostras mergulhadas nas soluções com 20% apresentaram aspecto mais escuro e cor fosca, perdendo totalmente o brilho metálico original. As amostras que estavam submersas suspensas no vapor do diesel puro foram as que apresentaram o aspeto mais próximo do original.

CAPÍTULO

10 Conclusões decorrentes da interação biodiesel-aço

Neste livro foi analisada a corrosão de um sistema de injeção de combustível, denominado *Common Rail*, empregando-se um combustível uma mistura diesel/biodiesel o diesel comercial, e misturas deste com 10 e 20% de água.

As amostras imersas com teor de 20% de água obtiveram maior corrosão visualmente e aspecto escuro em toda a superfície. Algumas apresentaram manchas brancas provenientes da secagem e/ou decapagem inadequada. Soluções com teor de 10% de água ocasionaram corrosão por pites. Amostras suspensas não sofreram corrosão significativa. Nos meios contendo água formou-se depósitos de produtos de corrosão, o que respalda a potencialidade do contato direto com a umidade.

REFERÊNCIAS

[1] ABNT NBR 15512. **Biodiesel – armazenamento, transporte, abastecimento e controle de qualidade de biodiesel e/ou óleo diesel BX**. 29 de agosto2014.

[2] ABNT NBR NM 87. **Aço carbono e ligados para construção mecânica - Designação e composição química**, 2000.

[3] AMBROSIN, A. R. P.; KURI, S. E. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Revista Química Nova**. São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1910 – 1916, 2009

[4] APARECIDA, Larissa Correa Matos. **Estudo da Corrosão de Ligas Ferrosas em Diesel e Biodiesel**. 2013. Dissertação (Mestrado em Biocombustíveis)- Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2013.

[5] AQUINO, Isabella Pacifico. **Avaliação da Corrosividade do Biodiesel por Técnicas Gravimétricas e Eletroquímicas**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

[6] CHIAVERINI, Vicente. **Aços e Ferros Fundidos**. 7. Ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2012.

[7] CHIAVERINI, Vicente. **Tecnologia Mecânica: Processos de Fabricação e Tratamento**. 2. Ed. São Paulo: Editora McGraw-Hill, 1986. Vol. III.

[8] FARIA, R. C. M.; REZENDE, M. J. C.; CUNHA, A. Quantificação de misturas biodiesel: diesel: desenvolvimento, validação e aplicação de uma nova metodologia empregando cromatografia gasosa-espectrometria de massa. **4º PDPETRO**. Campinas, São Paulo. Outubro, 2007.

[9] GAYLARDE, C. C.; BENTO, F. M.; KELLEY, J. Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. **Revista de Microbiologia**, v, 30, p. 01-10. 1999.

[10] KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2006.

[11] KOVÁCS, A.; TÓTH, J.; ISAÁK, G. Y.; KERESZTÉNYI, I. Aspects of storage and corrosion characteristics of biodiesel. Fuel processing technology. **Rev. Elsevier**. 2015.

[12] LEUNG, B.; OSCAR, J. C.; DANIEL, S. Searching for non-indigenous species: rapidly delimiting the invasion boundary. **A journal of conservation biogeography**. Diversity and Distributions, (Diversity Distrib.), v. 16, p. 451–460, 2010.

[13] MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A. Reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista virtual química**. v.5, n. 1, p. 63-73. 2013. Data de publicação na Web: 17 de janeiro de 2013

[14] MONTEIRO, M. R. Corrosão associada ao diesel. **Revista: Quím. Nova**, v.32, n. 7. São Paulo, 2009.

[15] PERES, S.; ALMEIDA, C. H. T.; FREIRE A. N. J. **The comparison of emissions of the B5 to B50 soy and corn biodiesel blended with diesel S50 fuel**. v. 21, p. 24-28p. Brazilian Congress of Mechanical Engineering. Natal, RN. Brazil. October, 2011.

[16] PETROBRAS DISTRIBUIDORA. **Manual Técnico do Diesel S10**. Disponível em: <http://www.br.com.br/manual-tecnico-diesel-s-10.pdf>. Acessado em 25 de janeiro. 2017. PETROBRAS. **Portal**. Disponível em: http:// www.br.com/wps/portal/portalconteudo. Acessado em 25 de janeiro. 2017.

[17] RESOLUÇÃO ANP nº 30, de 23 de junho de 2016. **Publicada no - DOU de 24/06/2016**

[18] RESOLUÇÃO ANP nº 31, de 14 de outubro de 2009. **Publicada no - DOU de 15/10/2009**.

[19] RESOLUÇÃO ANP nº 45, de 26 de agosto de 2014. **Publicada no - DOU de 26.8.2014**.

[20] RESOLUÇÃO ANP nº 50, de 23 de dezembro de 2013. **Publicada no DOU de 24/12/2013**.

[21] **Revista M&T: Tecnologia e Inovação para Construção e Mineração**. São Paulo: 2017. E- book. Disponível em: http://www.revistamt.com.br/Materias/Exibir/como-cuidar-de- sistemas- common-

rail?Pagina=2. Acesso em: 25 maio 2019

[22] RODRIGUES, T.; OLIVEIRA, A.; COUTINHO, D.; GUERREIRO, L.; GALVÃO, M.;SOUZA, P.; CHARRET, S.; OLIDEIRA, V.; LUTTERBACH, M. Diversidade de microorganismos relacionados com biocorrosão no sistema óleo e gás. **Corros. Prot. Mater**; v. l, 32; n. 4, p. 100-104, 2013.

[23] TAPANES, N. L. A. C. O. M.; ARANDA. D. A. G.; PEREZ. R. S.; CRUZ. Y. R. Biodiesel no brasil: matérias primas e tecnologias de produção. **Revista AS&T – Acta sciential & technicae**. v. 1, n. 1. Feb, 2013.

[24] VAUHKONEN, V.; LAUHANEN, V.; SUOJARANTA, S. The phytotoxic effects and biodegradability of stores rapeseed oil and rapeseed oil methyl ester. **Agric. Food Sci**. 20(2), 131-142. 2008.

[25] VIEIRA, M. R. S**. Estudo dos processos de corrosão e biocorrosão causados por fluidos da indústria de petróleo**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. 2013, 129p

[26] XIA, C.; ZHANG, J.; ZHANG, W.; HU, B. A new cultivation method for microbial oil production: cell pelletization and lipid accumulation by Mucor circinelloides. **Biotechnol Biofuels**, v. 4, n. 1, p.15. 2011.

[27] XUE, J.; GRIFT, T. E.; HANSEN, A. C. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. **Renew. Sustain. Energy Rev**.15 (2). p. 1098-1116. 2011.

www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

@editorapoisson

https://www.facebook.com/editorapoisson